

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 4 月 13 日 (13.04.2006)

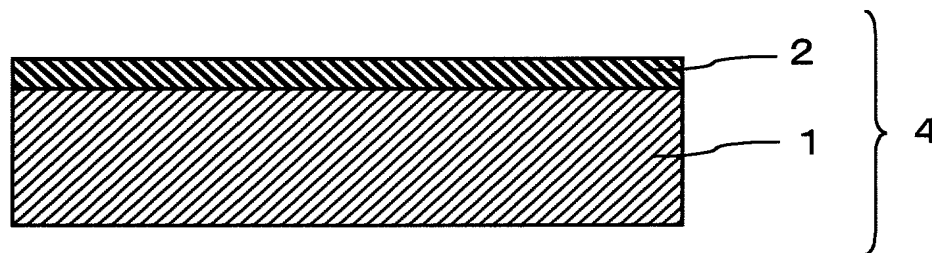
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/038481 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 7/04 (2006.01) G02B 1/10 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017601
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 26 日 (26.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-293935 2004 年 10 月 6 日 (06.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高田 勝則 (TAKADA, Katsunori) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 濱本 大介 (HAMAMOTO, Daisuke) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 重松 崇之 (SHIGEMATSU, Takayuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 崇生, 外 (SUZUKI, Takao et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1 - 2 0 第 1 スエヒロビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HARD COATING FILM, ANTIREFLECTIVE HARD COATING FILM, OPTICAL ELEMENT AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: ハードコートフィルム、反射防止ハードコートフィルム、光学素子および画像表示装置



(57) Abstract: A hard coating film having a hard coating layer of a cured coating film layer on at least one surface of a transparent plastic film base material, wherein a material forming the hard coating layer comprises a urethane acrylate (A), an isocyanurate having an acrylate moiety (B) and inorganic ultra-fine particles (C). The above hard coating film has a high hardness and also can inhibit cracking and the curling due to the shrinkage caused by curing.

(57) 要約: 本発明のハードコートフィルムは、透明プラスチックフィルム基材の少なくとも片面に、硬化塗膜層であるハードコート層を有するハードコートフィルムであって、ハードコート層形成材料が、ウレタンアクリレート (A)、イソシアヌル酸アクリレート (B) および無機の超微粒子 (C) を含み、高硬度を有し、かつ、割れや硬化収縮によるカールを抑制できる。

明 細 書

ハードコートフィルム、反射防止ハードコートフィルム、光学素子および画像表示装置

技術分野

- [0001] 本発明は、透明プラスチックフィルム基材の少なくとも片面にハードコート層を少なくとも設けたハードコートフィルムおよび反射防止ハードコートフィルムに関する。さらに本発明は、当該ハードコートフィルムおよび反射防止ハードコートフィルムを用いた偏光板等の光学素子に関する。本発明のハードコートフィルム、反射防止ハードコートフィルム、光学素子は画像表示装置、特にCRT、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)およびELディスプレイ(ELD)等に好適に用いられる。

背景技術

- [0002] 各種画像表示装置の一つにLCDがあるが、LCDの高視野角化、高精細化、高速応答性、色再現性などに関する技術革新に伴い、LCDを利用するアプリケーションもノートパソコンやモニターからテレビへと変化しつつある。LCDの基本的な構成は、二枚の透明電極を有する平板状ガラスの間に一定間隔のギャップがスペーサーにより設けられており、そこに、液晶材料が注入、封止されており、平板状ガラスの表裏面には偏光板が貼付されている。偏光板は傷付き易いため、従来は、LCD表面にガラスやプラスチックからなるカバープレートを装着し、LCD表面に貼付している偏光板への傷付き防止を図っていた。しかし、カバープレートを装着するとコスト、重量の面で不利であり、次第に表面にハードコート処理が施された偏光板が用いられるようになってきた。ハードコート処理は、通常、透明プラスチックフィルム基材にハードコート層を設けたハードコートフィルムを偏光板表面に設けることにより行われる。
- [0003] ハードコート層は、通常、熱硬化型樹脂または紫外線硬化型樹脂等の電離放射線硬化型樹脂を用いて透明プラスチックフィルム基材上に2～10 μ m程度の薄い塗膜として形成される。しかし、前記厚みではハードコート層の厚さが十分でないために、ガラス上に塗工した場合の鉛筆硬度が4H以上の特性を有するハードコート樹脂であっても、下地である透明プラスチックフィルム基材の影響を受け、透明プラスチック

フィルム基材上に形成したハードコート層の表面硬度は鉛筆硬度にて2H以下となるのが一般的である。

- [0004] LCDのアプリケーションが家庭用のテレビに移行することにより、一般的な家庭用テレビの利用者は、LCDを使用したテレビであっても従来のガラス製のCRTを利用したテレビと同様な取り扱いを行うことが容易に想定される。ガラス製のCRTの鉛筆硬度は9H程度あり、現状のハードコートフィルムの鉛筆硬度特性との差異は明確である。そのため、鉛筆硬度が9Hには及ばないにしても、ハードコートフィルムには更なる硬度アップが要求されている。
- [0005] さらに、ハードコートフィルムを各種画像表示装置に貼着した場合、ディスプレイ表面、すなわち、偏光板の表面での光の反射によりディスプレイの視認性が低下する。そのため、ハードコートフィルムにはさらなる視認性の向上が要求されている。
- [0006] ハードコート層の硬度を向上させる方法として、単純にハードコート層の厚みを増加させることが考えられる。前記方法では硬度はより硬くなるものの、ハードコート層の割れや剥がれが生じやすくなると同時に、ハードコート層の硬化収縮によるカールが大きくなり、実用上使用できるものは得られていなかった。そこで、近年、ハードコートフィルムの高硬度化を実現するとともに、ハードコート層の割れや硬化収縮によるカールの課題を解決する方法が提案されている(特許文献1乃至特許文献4)。
- [0007] 特許文献1には、透明プラスチックフィルム基材の少なくとも片面に紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂を含む組成物から成る硬化塗膜層(ハードコート層)を形成した偏光板用保護フィルムが提案されている。紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが主に例示されている。当該樹脂をプラスチックフィルム基材上に塗工を行った場合、硬化塗膜層の厚みを10 μ m以上にする事で鉛筆硬度が4H以上の硬度を確保することは可能であるが、硬化収縮によるカールを同時に抑制することは困難である。
- [0008] 特許文献2には、透明プラスチックフィルム基材の少なくとも一方の面に、厚み3~50 μ mの1層または多層からなる緩衝層を設け、更に緩衝層上に厚み3~15 μ mのハードコート層を形成してなるハードコートフィルムが提案されている。前記透明プラスチックフィルム基材、緩衝層およびハードコート層の各々の鉛筆硬度は、この順序

で増大した値を有し、これによりハードコートフィルム全体としての鉛筆硬度4H～8Hを有するように設計されている。しかし、特許文献2では、ハードコート層の他に緩衝層が必要であり、少なくとも二層構成にすることが要求されるため生産工程に負荷を与えるという欠点がある。

[0009] 特許文献3には、透明プラスチックフィルムもしくはシート基材の少なくとも一方の面に、第1ハードコート層として無機質或いは有機質の内部架橋超微粒子を含有する硬化樹脂層を設けた後、更に第2ハードコート層として無機質或いは有機質に内部架橋粒子を含有しないクリア硬化樹脂の薄膜を設けたものが提案される。しかし、特許文献3も特許文献2と同様に二層構成にすることで生産工程に負荷を与えるという欠点がある。

[0010] 特許文献4には、透明プラスチックフィルム基材の少なくとも一方の面に、少なくとも1層のハードコート層が形成されているハードコートフィルムであって、ハードコート層形成材料が樹脂100重量部当たり無機微粒子を20～80重量部含有し、且つハードコート層全体の厚みが10 μ m～50 μ mであり、且つ表面の鉛筆硬度が4H以上であるものが提案されている。しかし、特許文献4で用いている、ポリエステルアクリレートまたはポリウレタンアクリレート等の樹脂に対して無機微粒子を前記割合で含有したハードコート形成材料により、透明プラスチックフィルム基材上に10 μ m以上の厚みでハードコート層を形成した場合には、十分な硬度の確保と硬化収縮によるカールの抑制のバランスをとることが困難である。

特許文献1:特開平9－113728号公報

特許文献2:特開平11－300873号公報

特許文献3:特開2000－52472号公報

特許文献4:特開2000－112379号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、透明プラスチックフィルム基材の少なくとも片面に、硬化塗膜層であるハードコート層を有するハードコートフィルムであって、高硬度を有し、かつ、割れや硬

化収縮によるカールを抑制したハードコート層を有するハードコートフィルムを提供することを目的とする。

[0012] また本発明は、前記ハードコートフィルムのハードコート層上に反射防止層を有する反射防止ハードコートフィルムを提供することを目的とする。

[0013] さらに本発明は、前記ハードコートフィルムまたは反射防止ハードコートフィルムを用いた光学素子を提供すること、さらには前記フィルムまたは光学素子を有する画像表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記ハードコートフィルム等により上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] すなわち本発明は、透明プラスチックフィルム基材の少なくとも片面に、硬化塗膜層であるハードコート層を有するハードコートフィルムであって、

ハードコート層形成材料が、ウレタンアクリレート(A)、イソシアヌル酸アクリレート(B)および無機の超微粒子(C)を含むことを特徴とするハードコートフィルム、に関する。

[0016] 上記本発明は、ハードコート層形成材料として、ウレタンアクリレート(A)を用いることによりハードコート層に弾性および可撓性(屈曲性)を与えている。またイソシアヌル酸アクリレート(B)を用いることによりハードコート層の架橋度を高め、高硬度を実現している。さらに、無機の超微粒子(C)を用いることにより、ハードコート層を形成する樹脂が硬化する際に生じる硬化収縮を緩和している。これらにより、本発明のハードコートフィルムは、鉛筆硬度で3H以上の高硬度を有し、かつ、割れやカールを効果的に抑制することができる。また前記本発明のハードコートフィルムは、前記成分(A)乃至成分(C)を含有する形成材料によりハードコート層を1層で形成した場合にも、高硬度を有し、かつ、割れやカールを効果的に抑制することができ、生産性の点でも有利である。

[0017] 前記ハードコートフィルムにおいて、ハードコート層の形成材料として用いる超微粒子(C)としては、酸化チタン、酸化ケイ素(シリカ)、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫および酸化ジルコニウムから選択される少なくとも1種の金属酸化物が好適に用

いられる。

- [0018] 前記ハードコートフィルムにおいて、無機の超微粒子(C)の平均粒径が100nm以下であることが好ましい。
- [0019] 前記ハードコートフィルムにおいて、ハードコート層の厚みは15～50 μ mで制御するのが好ましい。
- [0020] 前記ハードコートフィルムにおいて、ハードコートフィルムの鉛筆硬度が4H以上のものを得ることができる。
- [0021] 本発明のハードコートフィルムの厚みは、特に制限されないが、高硬度の表面硬度を有するハードコート層を得るために、その厚みを15～50 μ mの範囲で厚くした場合にも、割れ、カールを抑制することができる。鉛筆硬度を4H以上とした場合にも割れ、カールを抑制することができる。
- [0022] 前記ハードコートフィルムにおいて、透明プラスチックフィルム基材の屈折率とハードコート層の屈折率の差が0.04以下であることが好ましい。前記屈折率差を前記範囲となるように制御することにより、表面での光の反射を低く抑えることができる。
- [0023] また本発明は、前記ハードコートフィルムのハードコート層上に、反射防止層を有することを特徴とする反射防止ハードコートフィルム、に関する。前記ハードコート層上に反射防止層を設けた反射防止ハードコートフィルムは、良好な反射防止効果が発現する。
- [0024] 前記反射防止ハードコートフィルムにおいて、反射防止層に、中空で球状の酸化ケイ素超微粒子が含有されているものが好適である。
- [0025] さらに本発明は、光学素子の片面または両面に、前記ハードコートフィルムまたは反射防止ハードコートフィルムが積層されていることを特徴とする光学素子、に関する。
- [0026] さらに本発明は、前記ハードコートフィルム、前記反射防止ハードコートフィルム、または前記光学素子を有する画像表示装置、に関する。
- [0027] 本発明のハードコートフィルム、反射防止ハードコートフィルムは、偏光子、偏光板等の光学素子に好適に用いることができ、高硬度でありながら、割れやカールを抑制でき、また反射による干渉縞を低減可能であり、家庭用テレビ等のLCD等の画像表

示装置に対しても好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明のハードコートフィルムの断面図の一例である。

[図2]本発明の反射防止ハードコートフィルムの断面図の一例である。

符号の説明

[0029] 1・・・透明プラスチックフィルム基材

2・・・ハードコート層

3・・・反射防止層

4・・・ハードコートフィルム

5・・・反射防止ハードコートフィルム

発明を実施するための最良の形態

[0030] 本発明のハードコートフィルムおよび反射防止ハードコートフィルムを、図面を参照しながら説明する。本発明のハードコートフィルム4は、図1に示すように、透明プラスチックフィルム基材1の片面にハードコート層2を有する。なお、図1には示していないが、ハードコート層2は透明プラスチックフィルム基材1の両面に設けることも可能である。また、本発明の反射防止ハードコートフィルム5は、図2に示すように、ハードコートフィルム4のハードコート層2上に反射防止層3を有する。なお、図2には示していないが、ハードコート層2および反射防止層3は透明プラスチックフィルム基材1の両面に設けることも可能である。また、図1、図2では、ハードコート層2、反射防止層3は1層を有する場合を例示しているが、本発明のハードコート層を有するものであれば、これらは2層以上であってもよい。

[0031] 本発明の透明プラスチック基材フィルムとしては、透明性を阻害しないものを特に制限なく使用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアリレート、環状オレフィン、トリアセチルセルロース、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル等があげられる。これらは延伸加工したものを用いることができる。これらの中でも、延伸加工、特に二軸延伸加工されたポリエチレンテレフタレートフィルムが、機械的強度や寸法安定性に優れる点で好ましい。また、フィルム面

内の位相差が非常に少ないという点でトリアセチルセルロースも好ましい。このような透明プラスチックフィルム基材の厚み、適用される材料によって適宜選択されることになるが、一般には25～500 μm 程度であり、好ましくは40～200 μm である。

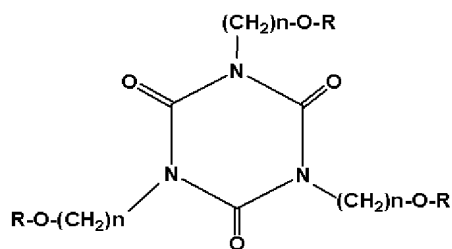
- [0032] ハードコート層形成材料は、ウレタンアクリレート(A)、イソシアヌル酸アクリレート(B)および無機の超微粒子(C)を含む。
- [0033] 本発明のウレタンアクリレート(A)としては、(メタ)アクリル酸および／またはそのエステル、ポリオール、ジイソシアネートを構成成分として含有するものが用いられる。例えば、(メタ)アクリル酸および／またはそのエステルとポリオールから、水酸基を少なくとも1つ有し、かつ(メタ)アクリロイル基を少なくとも1つ有するヒドロキシ(メタ)アクリレートを作成し、これをジイソシアネートと反応させることによって製造したものが用いられる。(メタ)アクリル酸はアクリル酸および／またはメタクリル酸であり、本発明において(メタ)は同様の意味である。これら各構成成分は、1種でもよく、または2種以上を併用してもよい。
- [0034] (メタ)アクリル酸のエステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート等があげられる。
- [0035] 上記ポリオールは、水酸基を少なくとも2つ有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメチロール、1, 4-シクロヘキサジオール、スピログリコール、トリシクロデカンジメチロール、水添ビスフェノールA、エチレンオキサイド付加ビスフェノールA、プロピレンオキサイド付加ビスフェノールA、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グルコース類等があげられる。

[0036] 上記ジイソシアネートとしては、芳香族、脂肪族または脂環族の各種のジイソシアネート類を使用することができ、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トリメチルフェキシメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等、さらにはこれらの水添物等があげられる。

[0037] ハードコート層形成材料において、ウレタンアクリレート(A)の割合が少なすぎると、得られるハードコート層の柔軟性や密着性が低くなり、一方、多すぎると、硬化後のハードコート層の硬度が低下する傾向がある。そのため、ハードコート形成材料の全樹脂成分{成分(A)および成分(B)の合計量/添加樹脂材料がある場合にはそれを含めた合計量}に対し、ウレタンアクリレート(A)は70～95重量%が好ましく、80～90重量%であるのがより好ましい。

[0038] 本発明のイソシアヌル酸アクリレート(B)としては、少なくとも1つの(メタ)アクリレート基を有するイソシアヌル酸樹脂があげられる。例えば、下記化1

[0039] [化1]



[0040] (式中Rは、(メタ)アクリロイル基または-Hであり、nは1～5の整数である。ただし、Rは少なくとも1つは(メタ)アクリロイル基である。)で表される化合物があげられる。nは前記の通り、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは2～3の範囲である。Rは少なくとも1つが、(メタ)アクリロイル基であればよいが、全てが(メタ)アクリロイル基であるのが好ましい。

[0041] イソシアヌル酸アクリレート(B)の配合量は、特に制限されないが、ウレタンアクリレート(A)100重量部に対し、5～25重量部程度の割合で配合することが好ましい。より好ましくは8～23重量部である。イソシアヌル酸アクリレート(B)の配合量が25重量

部を超える場合には可撓性が劣るため好ましくない。また、5重量部未満の場合には十分な硬度が得られない好ましくない。

[0042] 無機の超微粒子(C)としては、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化インジウム、酸化アンチモン等があげられる。またこれらの複合物も使用することができる。これらのなかでも酸化チタン、酸化ケイ素(シリカ)、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウムが好ましい。これら超微粒子(C)は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0043] 無機の超微粒子(C)の平均粒径は100nm以下であるのが好ましい。平均粒径100nmを超える場合には、光の散乱が発生し、ハードコート層の透過率が低下したり、着色したりして、透明性の点では好ましくない。無機の超微粒子(C)の平均粒径は、50nm以下であるのが好ましく、さらには30nm以下であるのが好ましい。

[0044] 無機の超微粒子(C)の配合量は、ハードコート形成材料の全樹脂成分に対し、10～60重量%程度とすることが好ましい。より好ましくは30～45重量%である。無機の超微粒子(C)の配合量を、ハードコート形成材料の全樹脂成分に対し60重量%を超える割合にすると、前記超微粒子の凝集物が発生しやすく、前記同様の欠点が生じる。また塗工性が悪くなるため好ましくない。一方、10重量%未満の割合では、カールの発生が増大する傾向があり好ましくない。

[0045] 無機の超微粒子(C)は、その配合量に応じてハードコート層の見かけの屈折率を調整する機能を有する。透明プラスチックフィルム基材の屈折率とハードコート層の屈折率は近似していることが好ましい。そのため、ハードコート層形成材料の調製にあたっては、前記透明プラスチックフィルム基材の屈折率とハードコート層の屈折率の差(d)が小さくなるように、無機の超微粒子(C)の配合量を適宜に調整するのが好ましい。前記屈折率差(d)が大きいと、ハードコートフィルムに入射した外光の反射光が虹色の色相を呈する干渉縞と呼ばれる現象が発生し、表示品位を落としてしまう。特に、ハードコートフィルムを備えた画像表示装置が使用される頻度の高いオフィスでは、蛍光灯として、三波長蛍光灯が非常に増加してきている。三波長蛍光灯は、特定の波長の発光強度が強く、物がはっきり見える特徴を有するが、この三波長蛍光

灯下では更に干渉縞が顕著に現れることが判っている。

[0046] 前記屈折率差(d)は0.04以下が好ましい。更に好ましくは0.02以下である。例えば、透明プラスチックフィルム基材としてポリエチレンテレフタレートフィルムを用いる場合、実施例のハードコート形成材料においては、無機の超微粒子(C)として酸化チタンを用い、これをハードコート形成材料の全樹脂成分に対して約35%程度配合することで、ポリエチレンテレフタレートフィルムの屈折率約1.64に対する屈折率差(d)を0.04以下に制御することができ、干渉縞の発生を抑制することができる。また、透明プラスチックフィルム基材として、トリアセチルセルロースフィルムを用いる場合、実施例のハードコート形成材料においては、無機の超微粒子(C)に酸化ケイ素を用い、これをハードコート形成材料の全樹脂成分に対し約40%程度配合することで、トリアセチルセルロースフィルムの屈折率約1.48に対する屈折率差(d)を上記同様に0.02以下に制御することができ、干渉縞の発生を抑制することができる。

[0047] ハードコート形成材料には、前記成分(A)乃至成分(C)の他に、反応性希釈剤を含有することができる。反応性希釈剤は、樹脂成分を構成する。反応性希釈剤としては、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能以上のモノマーおよびオリゴマーがあげられる。また、例えば、N-ビニルピロリドン、エチルアクリレート、プロピルアクリレート等のアクリル酸エステル類、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ノニルフェニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、およびそのカプロラクトン変成物などの誘導体、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸等およびそれらの混合物、などの単官能モノマーを使用することができる。これら反応性希釈剤は、ウレタンアクリレート(A)100重量部に対し、15重量部以下、さらには10重

量部以下で使用するのが好ましい。

- [0048] ハードコート形成材料の硬化は、熱硬化、紫外線等の電離放射線硬化を行うことができ、硬化手段に応じて各種の重合開始剤を用いることができる。硬化手段に紫外線を用いる場合には、従来公知の光重合開始剤を用いることができる。例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、N, N, N, N-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンジルメチルケタールなどのベンゾインとそのアルキルエーテル類;アセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキレベンゾフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのアセトフェノン類;メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類;キサントン;チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類;アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類;ベンゾフェノン、4, 4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類;その他、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等を例示できる。これらは単独でまたは2種以上の混合物として使用できる。光重合開始剤の使用量は、ハードコート形成材料の全樹脂成分{成分(A)および成分(B)の合計量}に対して5重量部以下程度、さらには1~4重量部が好ましい。
- [0049] またハードコート形成材料には、各種レベリング剤を添加することができる。レベリング剤としては、フッ素系またはシリコーン系のレベリング剤を適宜選択して使用するのが好ましい。より好ましくはシリコーン系のレベリング剤である。シリコーン系レベリング剤としては、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリメチルアルキルシロキサン等があげられる。フッ素系またはシリコーン系のレベリング剤の配合量は、ハードコート層形成材料の全樹脂成分100重量部に対して、5重量部以下、さらには0.01~5重量部の範囲とするのが好ましい。
- [0050] ハードコート形成材料の硬化手段に、紫外線を用いる場合において、前記レベリング剤をハードコート形成材料に配向しておくこと、予備乾燥および溶媒乾燥時に当該レベリング剤が空気界面にブリードしてくるので、酸素による紫外線硬化型樹脂の硬

化障害を防ぐことができ、最表面においても十分な硬度を有するハードコート層を得ることができる。また、シリコン系のレベリング剤はハードコート層表面へのブリードにより滑り性が付与されるために耐擦傷性も向上することもできる。

- [0051] さらにハードコート形成材料には、必要に応じ、性能を損なわない範囲で、顔料、充填剤、分散剤、可塑剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、酸化防止剤、チクソトロピー化剤等を使用してもよい。これらは単独で使用されてもよいし、2種類以上併用されてもよい。
- [0052] 本発明のハードコートフィルムは、透明プラスチックフィルム基材の少なくとも片面に、前記ハードコート形成材料を塗工後に硬化により硬化塗膜層であるハードコート層を形成することにより製造する。ハードコート形成材料は、塗工にあたり、溶媒に溶解した溶液として塗工することができる。ハードコート形成材料を溶液として塗工した場合には、乾燥後に、硬化する。
- [0053] 溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンシクロペンタン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メキシベンゼン、1, 2-ジメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；フェノール、パラクロフェノールなどのフェノール類；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類等があげられる。これら溶媒は1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。溶液の固形分濃度は、通常、70重量%以下が好ましく、より好ましくは30～60%重量である。
- [0054] 前記ハードコート形成材料を透明プラスチックフィルム基材上に塗工する方法としては、公知のファンテンコート、ダイコート、スピコート、スプレーコート、グラビアコート、ロールコート、バーコート等の塗工法を用いることができる。
- [0055] 前記ハードコート形成材料の硬化手段は特に制限されないが、電離放射線硬化が好ましい。その手段には各種活性エネルギーを用いることができるが、紫外線が好適である。エネルギー線源としては、例えば、高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、窒素レーザー、電子線加速装置、放射性元素などの線

源が好ましい。エネルギー線源の照射量は、紫外線波長365nmでの積算露光量として、 $50\sim 5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。照射量が、 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満の場合は、硬化が不十分となるため、ハードコート層の硬度が低下する場合がある。また $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超えると、ハードコート層が着色して透明性が低下する。

[0056] 前記ハードコート形成材料の硬化により得られる硬化塗膜層であるハードコート層の厚みは特に制限されないが、前記の通り、 $15\sim 50\mu\text{m}$ にすることが好ましい。ハードコート層の厚みは $20\sim 45\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。厚みが $15\mu\text{m}$ より薄すぎると硬度が下がり易く、 $50\mu\text{m}$ より厚すぎるとハードコート層自体にクラックが発生したり、ハードコートの硬化収縮によりハードコートフィルムがハードコート面にカールするおそれがある。

[0057] 前記ハードコート層上には反射防止層を設けることができる。光は物体に当たるとその界面での反射、内部での吸収、散乱といった現象を繰り返して物体の背面に透過していく。画像表示装置にハードコートフィルムを装着した際、画像の視認性を低下させる要因のひとつに空気とハードコート層界面での光の反射があげられる。反射防止層は、その表面反射を低減させる。

[0058] 反射防止層としては、厚みおよび屈折率を厳密に制御した光学薄膜(反射防止層)をハードコート層表面に積層したものがあげられる。これは、光の干渉効果を利用した入射光と反射光の逆転した位相を互いに打ち消し合わせることで反射防止機能を発現させる方法である。

[0059] 光の干渉効果に基づく反射防止層の設計において、その干渉効果を上げるには、反射防止層とハードコート層の屈折率差を大きくすることである。例えば、基材上に2～5層の光学薄膜(前記厚みおよび屈折率を厳密に制御した薄膜)を積層する多層反射防止層では、屈折率の異なる成分を所定の厚さだけ複数層形成することで、反射防止層の光学設計に自由度が増し、より反射防止効果を向上させ、分光反射特性も可視光領域でフラットにすることが可能になってくる。光学薄膜の各層の厚み精度が要求されるため、一般的にはドライ方式である真空蒸着、スパッタリング、CVD等で各層の形成が行われている。

[0060] 前記反射防止層の形成材料としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素

、フッ化マグネシウム等を用いることができる。反射防止機能をより大きく発現させるためには、酸化チタン層と酸化ケイ素層との積層体を用いることが好ましい。上記積層体としては、ハードコート層上に屈折率の高い酸化チタン層(屈折率:約1.8)が形成され、該酸化チタン層上に屈折率の低い酸化ケイ素層(屈折率:約1.45)が形成された2層積層体、更に、この2層積層体上に、酸化チタン層および酸化ケイ素層がこの順序で形成された4層積層体が好ましい。このような2層積層体または4層積層体の反射防止層を設けることにより、可視光線の波長領域(380~780nm)の反射を均一に低減させることが可能である。

[0061] また、ハードコート層基材上に単層の光学薄膜を積層することによっても反射防止効果を発現させることが可能である。反射防止層を単層にする設計においても、反射防止機能を最大限引き出すためには、反射防止層とハードコート層の屈折率差を大きくする必要がある。上記反射防止層の膜厚を d 、屈折率を n 、入射光の波長を λ とすると、反射防止層の膜厚とその屈折率との間で $nd = \lambda / 4$ なる関係式が成立する。反射防止層の屈折率が基材の屈折率より小さい場合は、上記関係式が成立する条件では反射率が最小となる。例えば、反射防止層の屈折率が1.45である場合は、可視光線中の550nmの波長の入射光に対して、反射率を最小にする反射防止層の膜厚は95nmとなる。

[0062] 反射防止機能を発現させる可視光線の波長領域は、380~780nmであり、特に視感度が高い波長領域は450~650nmの範囲であり、その中心波長である550nmの反射率を最小にする設計を行なうことが一般的に行われている。

[0063] 単層で反射防止層を設計する場合、その厚み精度は、多層反射防止膜の厚み精度ほど厳密ではなく、設計厚みに対し $\pm 10\%$ の範囲、つまり設計波長が95nmの場合は、86nm~105nmの範囲であれば問題なく使用できる。このことより、一般的に単層の反射防止層の形成には、ウェット方式であるファンテンコート、ダイコート、スピコート、スプレーコート、グラビアコート、ロールコート、バーコート等の塗工法が用いられている。

[0064] 単層で反射防止層を形成する材料としては、例えば、紫外線硬化型アクリル樹脂等の樹脂系材料、樹脂中にコロイダルシリカ等の無機微粒子を分散させたハイブリッ

ド系材料、テトラエトキシシラン、チタンテトラエトキシド等の金属アルコキシドを用いたゾルーゲル系材料等があげられる。また、それぞれの材料は、表面の防汚染性付与するためフッ素基含有化合物を用いることができる。耐擦傷性の面からは、無機成分含有量が多い低屈折率層材料が優れる傾向にあり、特にゾルーゲル系材料が好ましい。ゾルーゲル系材料は部分縮合して用いることができる。

[0065] 前記フッ素基を含有するゾルーゲル系材料としては、パーフルオロアルキルアルコキシシランを例示できる。パーフルオロアルキルアルコキシシランとしては、たとえば、一般式： $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$ （式中、Rは、炭素数1～5個のアルキル基を示し、nは0～12の整数を示す）で表される化合物があげられる。具体的には、たとえば、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシランなどがあげられる。これらのなかでも前記nが2～6の化合物が好ましい。

[0066] 本発明では、前記反射防止層の形成材料として用いる無機微粒子としては、中空で球状の酸化ケイ素超微粒子を用いるのが好ましい。中空で球状の酸化ケイ素超微粒子は、平均粒子径が5～300nm程度であることが好ましく、該超微粒子は細孔を有する外殻の内部に空洞が形成されてなる中空球状であり、該空洞内に該微粒子調製時の溶媒および／または気体を包含してなる。前記空洞を形成するための前駆体物質が該空洞内に残存してなることが好ましい。前記外殻の厚さは1～50nm程度の範囲にあり、且つ平均粒子径の1/50～1/5程度の範囲にあることが好ましい。前記外殻が複数の被覆層からなることが好ましい。前記細孔が閉塞され、前記空洞が前記外殻により密封されてなることが好ましい。反射防止層中において、多孔質または空洞が維持されており、反射防止層の屈折率を低減させることが可能なため、好ましく用いることができる。

[0067] 中空で球状の酸化ケイ素超微粒子の平均粒子径は5～300nm程度にある。平均粒子径が5nm未満では球状微粒子における外殻の体積割合が増加し、空洞の容積の割合が低下する傾向があり、他方、平均粒子径が300nmを超えると安定した分散液が得にくくなり、また、該超微粒子を含有する反射防止層の透明性が低下し易い

からである。中空で球状の酸化ケイ素超微粒子の好ましい平均粒子径は10～200nmの範囲である。なお、上記平均粒子径は動的光散乱法によって求めることができる。

[0068] 中空で球状の酸化ケイ素超微粒子の製造方法は、例えば、下記工程(a)～工程(c)を有する。中空で球状の酸化ケイ素超微粒子は、分散液として得られる。このような中空で球状の酸化ケイ素超微粒子の製造方法としては、例えば、特開2000-233611号公報に開示されたシリカ系微粒子の製造方法が好適に採用される。

(a)珪酸塩の水溶液および／または酸性珪酸液と、アルカリ可溶の無機化合物水溶液とを、pH10以上のアルカリ水溶液または、必要に応じて種粒子が分散したpH10以上のアルカリ水溶液中に同時に添加し、酸化ケイ素を SiO_2 で表し、酸化ケイ素以外の無機化合物を MO_x で表したときのモル比($\text{MO}_x / \text{SiO}_2$)が0.3～1.0の範囲にある核粒子分散液を調製する工程。

(b)前記核粒子分散液に酸化ケイ素源を添加して、核粒子に第1酸化ケイ素被覆層を形成する工程。

(c)前記分散液に酸を加え、前記核粒子を構成する元素の一部または全部を除去する工程。

[0069] 前記中空で球状の酸化ケイ素超微粒子の分散液は各種マトリクス成分と混合することにより、反射防止形成用塗工液を作成することができる。各種マトリクス成分は、ハードコート層の表面に被膜を形成し得る成分をいい、ハードコート層との密着性や硬度、塗工性等の条件に適合する樹脂等から選択して用いることができる。例えば、従来から用いられているポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ブチラール樹脂、フェノール樹脂、酢酸ビニル樹脂、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、エマルジョン樹脂、水溶性樹脂、親水性樹脂、これら樹脂の混合物、さらにはこれら樹脂の共重合体や変性体などの有機樹脂があげられる。また前記の単層で反射防止層を形成する材料として例示したゾルーゲル系材料等をマトリクス成分として用いることができる。

[0070] マトリクス成分として有機樹脂を用いる場合には、例えば、前記中空で球状の酸

化ケイ素超微粒子の分散媒としての水をアルコール等の有機溶媒で置換した有機溶媒分散液、必要に応じて前記超微粒子を公知のカップリング剤で処理した後、有機溶媒に分散させた有機溶媒分散液とマトリクスとを適当な有機溶剤で希釈して、反射防止形成用塗工液とすることができる。

- [0071] 一方、マトリクス成分としてゾルーゲル系材料を用いる場合には、例えば、アルコキシシラン等の金属アルコキシドとアルコールの混合液に、水および触媒としての酸またはアルカリを加えることにより、アルコキシシラン等の部分加水分解物を得て、これに前記分散液を混合し、必要に応じて有機溶剤で希釈して、塗布液とすることができる。
- [0072] 塗工液中の、前記酸化ケイ素超微粒子とマトリクス成分の重量割合は、酸化ケイ素超微粒子／マトリクス＝1／99～9／1の範囲が好ましい。前記重量割合が9／1を超えると反射防止層の強度が不足して実用性に欠ける場合がある。一方、前記重量割合が1／99未満では前記酸化ケイ素超微粒子の添加効果が現れにくい場合がある。
- [0073] 上記ハードコート層の表面に形成される反射防止層の屈折率は、酸化ケイ素超微粒子とマトリクス成分等の混合比率および使用するマトリクスの屈折率によっても異なるが、1.2～1.42と低屈折率となる。なお、本発明の酸化ケイ素超微粒子自体の屈折率は、1.2～1.38である。
- [0074] ハードコートフィルムのハードコート層上に反射防止層を設けた反射防止ハードコートフィルムは、鉛筆硬度の点で好ましい。前超微粒子(C)を含有するハードコート層表面は微小凹凸を形成しており、それが鉛筆の滑りに影響する(鉛筆が引っかかりやすく力が伝わり易くなっている)。反射防止層を設けた場合には、凹凸が滑らかになり、通常は、ハードコート層の鉛筆硬度の3H程度のものは、4Hの鉛筆硬度とすることができる。
- [0075] 反射防止層は画像表示装置の最表面に装着される頻度が高いため、外部環境からの汚染を受けやすい。特に、身近においては指紋や手垢、汗や整髪料等の汚染物が付着しやすく、その付着で表面反射率が変化したり、付着物が白く浮きでて見えて表示内容が不鮮明になるなど、単なる透明板等の場合に比べて汚染が目立ちや

すくなる。この様な場合は、上記付着防止性、易除去性に関する機能を付与するために、フッ素基含有のシラン系化合物やフッ素基含有の有機化合物等を反射防止層上に積層することができる。

[0076] ハードコートフィルムの作製、反射防止ハードコートフィルムの作製にあたっては、透明プラスチックフィルム基材、さらにハードコート層に各種表面処理を行うことによって、透明プラスチックフィルム基材とハードコート層、ハードコート層と反射防止層の接着性を向上させることができる。その表面処理としては、低圧プラズマ処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。また、トリアセチルセルロースを透明プラスチックフィルム基材として用いた場合の表面処理としてはアルカリ鹼化処理が好ましい。アルカリ鹼化処理は、トリアセチルセルロースフィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液があげられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1～3Nであることが好ましく、0.5N～2Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、25～90℃の範囲が好ましく、40～70℃がさらに好ましい。その後、水洗処理、乾燥処理を行い、表面処理を施したトリアセチルセルロースを得ることができる。

[0077] ハードコートフィルム、反射防止ハードコートフィルムは、通常、その透明プラスチックフィルム基材側を、粘着剤や接着剤を介して、CRT、LCD、PDP、ELDの表面に貼り合わせて用いることができる。

[0078] またハードコートフィルム、反射防止ハードコートフィルムは、通常、その透明プラスチックフィルム基材側を、粘着剤や接着剤を介して、LCDやELDに用いられている光学素子に貼り合せることができる。貼り合わせにあたり、透明プラスチックフィルム基材には、前記同様の表面処理を施すことができる。

[0079] 光学素子としては、例えば、偏光子または偏光板があげられる。偏光板は、通常、偏光子の片側または両側に透明保護フィルムを有するものが一般に用いられる。偏光子の両面に透明保護フィルムを設ける場合は、表裏の透明保護フィルムは、同じ材料であっても良いし、異なる材料であってもよい。偏光板は、通常、液晶セルの両側に配置される。通常、偏光板は、2枚の偏光板の吸収軸が互いに略直交するように

配置される。

- [0080] 偏光子は、特に制限されず、各種のものを使用できる。偏光子としては、たとえば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム等の親水性高分子フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等ポリエチン系配向フィルム等があげられる。これらのなかでもポリビニルアルコール系フィルムとヨウ素などの二色性物質からなる偏光子が好適である。これら偏光子の厚さは特に制限されないが、一般的に、5～80 μ m程度である。
- [0081] ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素で染色し一軸延伸した偏光子は、たとえば、ポリビニルアルコールをヨウ素の水溶液に浸漬することによって染色し、元長の3～7倍に延伸することで作製することができる。必要に応じてホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色の前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗してもよい。ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することでポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラなどの不均一を防止する効果もある。延伸はヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸してもよし、また延伸してからヨウ素で染色してもよい。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液中や水浴中でも延伸することができる。
- [0082] 前記偏光子は、通常、片側または両側に透明保護フィルムが設けられ偏光板として用いられる。透明保護フィルムは透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽性、等方性などに優れるものが好ましい。上記透明保護フィルムを形成する材料としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・エチレン・スチレン共重合体、スチレン・マレイミド共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体などのスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、等の透明樹脂からなるフィルムがあげられる。

。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体等のオレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系樹脂等の透明樹脂からなるフィルムもあげられる。さらに芳香族ポリアミドやポリアミドアミド等のイミド系樹脂、スルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、ビニルブチラール系樹脂、アリレート系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂、エポキシ系樹脂や前記樹脂のブレンド物等の透明樹脂からなるフィルムなどもあげられる。

[0083] また、特開2001-343529号公報(WO01/37007)に記載のポリマーフィルム、たとえば、(A)側鎖に置換および／または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂と、(B)側鎖に置換および／または非置換フェニルならびにニトリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物があげられる。具体例としてはイソブチレンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体とを含有する樹脂組成物のフィルムがあげられる。フィルムは樹脂組成物の混合押出品などからなるフィルムを用いることができる。これらのフィルムは位相差が小さく、光弾性係数が小さいため偏光板等の保護フィルムに適用した場合には歪みによるムラなどの不具合を解消することができ、また透湿度が小さいため、加湿耐久性に優れる。

[0084] 前記透明保護フィルムとしては、偏光特性や耐久性の点より、トリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂、ノルボルネン系樹脂等があげられる。セルロース系樹脂としては、富士写真フイルム(株)製の製品名「フジタック」等、ノルボルネン系樹脂としては、日本ゼオン(株)製の製品名「ゼオノア」、JSR(株)製の製品名「アートン」等があげられる。

[0085] 透明保護フィルムの厚さは、適宜に決定しうるが、一般には強度や取扱性等の作業性、薄層性などの点より1～500 μm 程度である。より好ましくは5～200 μm が好ましく、10～150 μm がより好ましい。上記の範囲であれば、偏光子を機械的に保護し、高温高湿下に曝されても偏光子が収縮せず、安定した光学特性を保つことができる。

[0086] また、透明保護フィルムは、できるだけ色付きがないことが好ましい。したがって、 R_t

$h = (n_x - n_z) \cdot d$ (ただし、 n_x はフィルム平面内の遅相軸方向の屈折率、 n_z はフィルム厚方向の屈折率、 d はフィルム厚みである)で表されるフィルム厚み方向の位相差値が $-90\text{nm} \sim +75\text{nm}$ である保護フィルムが好ましく用いられる。かかる厚み方向の位相差値(R_{th})が $-90\text{nm} \sim +75\text{nm}$ のものを使用することにより、保護フィルムに起因する偏光板の着色(光学的な着色)をほぼ解消することができる。厚み方向位相差値(R_{th})は、さらに好ましくは $-80\text{nm} \sim +60\text{nm}$ 、特に $-70\text{nm} \sim +45\text{nm}$ が好ましい。

[0087] 前記透明保護フィルムは、フィルム面内の位相差値および厚み方向の位相差値が液晶表示装置の視野角特性に影響を及ぼす場合があるので、位相差値が最適化されたものを用いることが好ましい。ただし、位相差値の最適化が望まれる透明保護フィルムは、液晶セルに近い側の偏光子の表面に積層される透明保護フィルムであり、液晶セルに遠い側の偏光子の表面に積層される透明保護フィルムは、液晶表示装置の光学特性を変化させることはないので、この限りではない。

[0088] 前記液晶セルに近い側の偏光子の表面に積層される透明保護フィルムの位相差値としては、フィルム面内の位相差値($R_e: (n_x - n_y) \cdot d$)が $0 \sim 5\text{nm}$ であることが好ましい。より好ましくは、 $0 \sim 3\text{nm}$ である。更に好ましくは、 $0 \sim 1\text{nm}$ である。厚み方向の位相差値(R_{th})は、 $0 \sim 15\text{nm}$ であることが好ましい。より好ましくは $0 \sim 12\text{nm}$ である。更に好ましくは $0 \sim 10\text{nm}$ である。特に好ましくは $0 \sim 5\text{nm}$ である。最も好ましくは、 $0 \sim 3\text{nm}$ である。

[0089] ハードコートフィルム等を積層した偏光板は、ハードコートフィルム等に透明保護フィルム、偏光子、透明保護フィルムを順次に積層したものでもよいし、ハードコートフィルム等に偏光子、透明保護フィルムを順次に積層したものでもよい。

[0090] その他、透明保護フィルムの偏光子を接着させない面は、ハードコート層やスティッキング防止や目的とした処理を施したものであってもよい。ハードコート処理は偏光板表面の傷付き防止などを目的に施されるものであり、例えばアクリル系、シリコン系などの適宜な紫外線硬化型樹脂による硬度や滑り特性等に優れる硬化皮膜を透明保護フィルムの表面に付加する方式などにて形成することができる。また、スティッキング防止処理は隣接層との密着防止を目的に施される。なお、前記ハードコート層

、スティッキング防止層等は、透明保護フィルムそのものに設けることができるほか、別途光学層として透明保護フィルムとは別体のものとして設けることもできる。

- [0091] また偏光板の層間へ、例えばハードコート層、プライマー層、接着剤層、粘着剤層、帯電防止層、導電層、ガスバリアー層、水蒸気遮断層、水分遮断層等を挿入、または偏光板表面へ積層しても良い。また、偏光板の各層を作成する段階では、例えば、導電性粒子あるいは帯電防止剤、各種微粒子、可塑剤等を各層の形成材料に添加、混合等することにより改良を必要に応じておこなっても良い。
- [0092] 前記透明保護フィルムの偏光子との積層方法は、特に限定されず、例えばアクリル系ポリマーやビニルアルコール系ポリマーからなる接着剤、あるいはホウ酸やホウ砂、グルタルアルデヒドやメラミンやシュウ酸等のビニルアルコール系ポリマーの水溶性架橋剤から少なくともなる接着剤等を介して行うことができる。これにより湿度や熱の影響で剥がれにくく光透過率や偏光度に優れるものとすることができる。前記接着剤としては、偏光子の原料であるポリビニルアルコールとの接着性に優れる点より、ポリビニルアルコール系接着剤を用いることが好ましい。
- [0093] 前記ノルボルネン系樹脂を含む高分子フィルムを透明保護フィルムとして、偏光子と積層する場合の粘着剤としては、透明性に優れ、複屈折などが小さく、薄い層として用いても十分に粘着力を発揮できるものが好ましい。そのような粘着剤としては、例えば、ポリウレタン系樹脂溶液とポリイソシアネート樹脂溶液を混合するドライラミネート用接着剤、スチレンブタジエンゴム系接着剤、エポキシ系二液硬化型接着剤、例えば、エポキシ樹脂とポリチオールとの二液からなるもの、エポキシ樹脂とポリアミドの二液からなるものなどを用いることができ、特に溶剤型接着剤、エポキシ系二液硬化型接着剤が好ましく、透明のものが好ましい。接着剤によっては、適当な接着用下塗り剤を用いることで粘着力を向上させることができるものがあり、そのような接着剤を用いる場合は接着用下塗り剤を用いることが好ましい。
- [0094] 上記接着用下塗り剤としては、粘着性を向上できる層であれば特に制限はないが、例えば、同一分子内にアミノ基、ビニル基、エポキシ基、メルカプト基、クロル基等の反応性官能基と加水分解性のアルコキシシリル基とを有するシラン系カップリング剤、同一分子内にチタンを含む加水分解性の親水性基と有機官能性基とを有するチタ

ネート系カップリング剤、および同一分子内にアルミニウムを含む加水分解性の親水性基と有機官能性基とを有するアルミネート系カップリング剤等のいわゆるカップリング剤、エポキシ系樹脂、イソシアネート系樹脂、ウレタン系樹脂、エステルウレタン系樹脂等の有機反応性基を有する樹脂を用いることができる。なかでも、工業的に取扱いやすいという観点から、シラン系カップリング剤を含有する層であることが好ましい。

- [0095] 光学素子としては、実用に際して、前記偏光板に、他の光学素子(光学層)を積層した光学フィルムを用いることができる。その光学層については特に限定はないが、例えば反射板や半透過板、位相差板(1/2や1/4等の波長板を含む)、視角補償フィルムなどの液晶表示装置等の形成に用いられることのある光学層を1層または2層以上用いることができる。特に、偏光板に更に反射板または半透過反射板が積層されてなる反射型偏光板または半透過型偏光板、偏光板に更に位相差板が積層されてなる楕円偏光板または円偏光板、偏光板に更に視角補償フィルムが積層されてなる広視野角偏光板、あるいは偏光板に更に輝度向上フィルムが積層されてなる偏光板が好ましい。楕円偏光板、光学補償付き偏光板等では偏光板側にハードコートフィルムが付与される。
- [0096] さらに必要に応じて、耐擦傷性、耐久性、耐候性、耐湿熱性、耐熱性、耐湿性、透湿性、帯電防止性、導電性、層間の密着性向上、機械的強度向上等の各種特性、機能等を付与するための処理、または機能層の挿入、積層等を行うこともできる。
- [0097] 反射型偏光板は、偏光板に反射層を設けたもので、視認側(表示側)からの入射光を反射させて表示するタイプの液晶表示装置などを形成するためのものであり、バックライト等の光源の内蔵を省略できて液晶表示装置の薄型化を図りやすいなどの利点を有する。反射型偏光板の形成は、必要に応じ、前記透明保護フィルム等を介して偏光板の片面に金属等からなる反射層を付設する方式などの適宜な方式にて行うことができる。
- [0098] 反射型偏光板の具体例としては、必要に応じマット処理した透明保護フィルムの片面に、アルミニウム等の反射性金属からなる箔や蒸着膜を付設して反射層を形成したものなどがあげられる。
- [0099] 反射板は前記偏光板の透明保護フィルムに直接付与する方式に代えて、その透明

フィルムに準じた適宜なフィルムに反射層を設けてなる反射シートなどとして用いることもできる。なお反射層は、通常、金属からなるので、その反射面が透明保護フィルムや偏光板等で被覆された状態の使用形態が、酸化による反射率の低下防止、ひいては初期反射率の長期持続の点や、保護層の別途付設の回避の点などより好ましい。

[0100] なお、半透過型偏光板は、上記において反射層で光を反射し、かつ透過するハーフミラー等の半透過型の反射層とすることにより得ることができる。半透過型偏光板は、通常液晶セルの裏側に設けられ、液晶表示装置などを比較的明るい雰囲気で使用する場合には、視認側(表示側)からの入射光を反射させて画像を表示し、比較的暗い雰囲気においては、半透過型偏光板のバックサイドに内蔵されているバックライト等の内蔵光源を使用して画像を表示するタイプの液晶表示装置などを形成できる。すなわち、半透過型偏光板は、明るい雰囲気下では、バックライト等の光源使用のエネルギーを節約でき、比較的暗い雰囲気下においても内蔵光源を用いて使用できるタイプの液晶表示装置などの形成に有用である。

[0101] 偏光板に更に位相差板が積層されてなる楕円偏光板または円偏光板について説明する。直線偏光を楕円偏光または円偏光に変えたり、楕円偏光または円偏光を直線偏光に変えたり、あるいは直線偏光の偏光方向を変える場合に、位相差板などが用いられる。特に、直線偏光を円偏光に変えたり、円偏光を直線偏光に変える位相差板としては、いわゆる $1/4$ 波長板($\lambda/4$ 板とも言う)が用いられる。 $1/2$ 波長板($\lambda/2$ 板とも言う)は、通常、直線偏光の偏光方向を変える場合に用いられる。

[0102] 楕円偏光板はスーパーツイストネマチック(STN)型液晶表示装置の液晶層の複屈折により生じた着色(青または黄)を補償(防止)して、前記着色のない白黒表示する場合などに有効に用いられる。更に、三次元の屈折率を制御したものは、液晶表示装置の画面を斜め方向から見た際に生じる着色も補償(防止)することができて好ましい。円偏光板は、例えば画像がカラー表示になる反射型液晶表示装置の画像の色調を整える場合などに有効に用いられ、また、反射防止の機能も有する。上記した位相差板の具体例としては、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレンやその他のポリオレフィン、ポリアリレート、ポリ

アミドの如き適宜なポリマーからなるフィルムを延伸処理してなる複屈折性フィルムや液晶ポリマーの配向フィルム、液晶ポリマーの配向層をフィルムにて支持したものなどがあげられる。位相差板は、例えば各種波長板や液晶層の複屈折による着色や視角等の補償を目的としたものなどの使用目的に応じた適宜な位相差を有するものであってよく、2種以上の位相差板を積層して位相差等の光学特性を制御したものなどであってもよい。

[0103] また上記の楕円偏光板や反射型楕円偏光板は、偏光板または反射型偏光板と位相差板を適宜な組み合わせで積層したものである。かかる楕円偏光板等は、(反射型)偏光板と位相差板の組み合わせとなるようにそれらを液晶表示装置の製造過程で順次別個に積層することによっても形成しうるが、前記の如く予め楕円偏光板等の光学フィルムとしたものは、品質の安定性や積層作業性等に優れて液晶表示装置などの製造効率を向上させうる利点がある。

[0104] 視角補償フィルムは、液晶表示装置の画面を、画面に垂直でなくやや斜めの方向から見た場合でも、画像が比較的鮮明にみえるように視野角を広げるためのフィルムである。このような視角補償位相差板としては、例えば位相差フィルム、液晶ポリマー等の配向フィルムや透明基材上に液晶ポリマー等の配向層を支持したものなどからなる。通常の位相差板は、その面方向に一軸に延伸された複屈折を有するポリマーフィルムが用いられるのに対し、視角補償フィルムとして用いられる位相差板には、面方向に二軸に延伸された複屈折を有するポリマーフィルムとか、面方向に一軸に延伸され厚さ方向にも延伸された厚さ方向の屈折率を制御した複屈折を有するポリマーや傾斜配向フィルムのような二方向延伸フィルムなどが用いられる。傾斜配向フィルムとしては、例えばポリマーフィルムに熱収縮フィルムを接着して加熱によるその収縮力の作用下にポリマーフィルムを延伸処理または／および収縮処理したものや、液晶ポリマーを斜め配向させたものなどがあげられる。位相差板の素材原料ポリマーは、先の位相差板で説明したポリマーと同様のものが用いられ、液晶セルによる位相差に基づく視認角の変化による着色等の防止や良視認の視野角の拡大などを目的とした適宜なものをいうる。

[0105] また良視認の広い視野角を達成する点などより、液晶ポリマーの配向層、特にディ

スコティック液晶ポリマーの傾斜配向層からなる光学的異方性層をトリアセチルセルロースフィルムにて支持した光学補償位相差板が好ましく用いうる。

[0106] 偏光板と輝度向上フィルムを貼り合わせた偏光板は、通常液晶セルの裏側サイドに設けられて使用される。輝度向上フィルムは、液晶表示装置などのバックライトや裏側からの反射などにより自然光が入射すると所定偏光軸の直線偏光または所定方向の円偏光を反射し、他の光は透過する特性を示すもので、輝度向上フィルムを偏光板と積層した偏光板は、バックライト等の光源からの光を入射させて所定偏光状態の透過光を得ると共に、前記所定偏光状態以外の光は透過せずに反射される。この輝度向上フィルム面で反射した光を更にその後ろ側に設けられた反射層等を介し反転させて輝度向上フィルムに再入射させ、その一部または全部を所定偏光状態の光として透過させて輝度向上フィルムを透過する光の増量を図ると共に、偏光子に吸収させてにくい偏光を供給して液晶表示画像表示等に利用しうる光量の増大を図ることにより輝度を向上させうるものである。すなわち、輝度向上フィルムを使用せずに、バックライトなどで液晶セルの裏側から偏光子を通して光を入射した場合には、偏光子の偏光軸に一致していない偏光方向を有する光は、ほとんど偏光子に吸収されてしまい、偏光子を透過してこない。すなわち、用いた偏光子の特性によっても異なるが、およそ50%の光が偏光子に吸収されてしまい、その分、液晶画像表示等に利用しうる光量が減少し、画像が暗くなる。輝度向上フィルムは、偏光子に吸収されるような偏光方向を有する光を偏光子に入射させずに輝度向上フィルムで一旦反射させ、更にその後ろ側に設けられた反射層等を介して反転させて輝度向上フィルムに再入射させることを繰り返し、この両者間で反射、反転している光の偏光方向が偏光子を通過し得るような偏光方向になった偏光のみを、輝度向上フィルムは透過させて偏光子に供給するので、バックライトなどの光を効率的に液晶表示装置の画像の表示に使用でき、画面を明るくすることができる。

[0107] 輝度向上フィルムと上記反射層等の間に拡散板を設けることもできる。輝度向上フィルムによって反射した偏光状態の光は上記反射層等に向かうが、設置された拡散板は通過する光を均一に拡散すると同時に偏光状態を解消し、非偏光状態となる。すなわち、拡散板は偏光を元の自然光状態にもどす。この非偏光状態、すなわち自

然光状態の光が反射層等に向かい、反射層等を介して反射し、再び拡散板を通過して輝度向上フィルムに再入射することを繰り返す。このように輝度向上フィルムと上記反射層等の間に、偏光を元の自然光状態にもどす拡散板を設けることにより表示画面の明るさを維持しつつ、同時に表示画面の明るさのむらを少なくし、均一で明るい画面を提供することができる。かかる拡散板を設けることにより、初回の入射光は反射の繰り返し回数が程よく増加し、拡散板の拡散機能と相俟って均一の明るい表示画面を提供することができたものと考えられる。

- [0108] 前記の輝度向上フィルムとしては、例えば誘電体の多層薄膜や屈折率異方性が相違する薄膜フィルムの多層積層体の如き、所定偏光軸の直線偏光を透過して他の光は反射する特性を示すもの、コレステリック液晶ポリマーの配向フィルムやその配向液晶層をフィルム基材上に支持したものの如き、左回りまたは右回りのいずれか一方の円偏光を反射して他の光は透過する特性を示すものなどの適宜なものを用いる。
- [0109] 従って、前記した所定偏光軸の直線偏光を透過させるタイプの輝度向上フィルムでは、その透過光をそのまま偏光板に偏光軸を揃えて入射させることにより、偏光板による吸収ロスを抑制しつつ効率よく透過させることができる。一方、コレステリック液晶層の如く円偏光を透過するタイプの輝度向上フィルムでは、そのまま偏光子に入射させることもできるが、吸収ロスを抑制する点よりその円偏光を位相差板を介し直線偏光化して偏光板に入射させることが好ましい。なお、その位相差板として $1/4$ 波長板を用いることにより、円偏光を直線偏光に変換することができる。
- [0110] 可視光域等の広い波長範囲で $1/4$ 波長板として機能する位相差板は、例えば波長550nmの淡色光に対して $1/4$ 波長板として機能する位相差層と他の位相差特性を示す位相差層、例えば $1/2$ 波長板として機能する位相差層とを重畳する方式などにより得ることができる。従って、偏光板と輝度向上フィルムの間に配置する位相差板は、1層または2層以上の位相差層からなるものであってもよい。
- [0111] なお、コレステリック液晶層についても、反射波長が相違するものの組み合わせにして2層または3層以上重畳した配置構造とすることにより、可視光領域等の広い波長範囲で円偏光を反射するものを得ることができ、それに基づいて広い波長範囲の透過円偏光を得ることができる。

- [0112] また、偏光板は、上記の偏光分離型偏光板の如く、偏光板と2層または3層以上の光学層とを積層したものからなってもよい。従って、上記の反射型偏光板や半透過型偏光板と位相差板を組み合わせた反射型楕円偏光板や半透過型楕円偏光板などであってもよい。
- [0113] 前記光学素子へのハードコートフィルムの積層、さらには偏光板への各種光学層の積層は、液晶表示装置等の製造過程で順次別個に積層する方式にても行うことができるが、これらを予め積層したものは、品質の安定性や組立作業等に優れていて液晶表示装置などの製造工程を向上させうる利点がある。積層には粘着層等の適宜な接着手段を用いる。前記の偏光板やその他の光学フィルムの接着に際し、それらの光学軸は目的とする位相差特性などに応じて適宜な配置角度とすることができる。
- [0114] 前述した偏光板や、偏光板を少なくとも1層積層されている光学フィルム等の光学素子の少なくとも片面には、前記ハードコートフィルムが設けられているが、ハードコートフィルムが設けられていない面には、液晶セル等の他部材と接着するための粘着層を設けることもできる。粘着層を形成する粘着剤は特に制限されないが、例えばアクリル系重合体、シリコン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエーテル、フッ素系やゴム系などのポリマーをベースポリマーとするものを適宜に選択して用いることができる。特に、アクリル系粘着剤の如く光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性に優れるものが好ましく用いる。
- [0115] また上記に加えて、吸湿による発泡現象や剥がれ現象の防止、熱膨張差等による光学特性の低下や液晶セルの反り防止、ひいては高品質で耐久性に優れる液晶表示装置の形成性などの点より、吸湿率が低くて耐熱性に優れる粘着層が好ましい。
- [0116] 前記接着剤または粘着剤にはベースポリマーに応じた架橋剤を含有させることができる。また粘着層等は、例えば天然物や合成物の樹脂類、特に、粘着性付与樹脂や、ガラス繊維、ガラスビーズ、金属粉、その他の無機粉末等からなる充填剤や顔料、着色剤、酸化防止剤などの粘着層に添加されることの添加剤を含有していてもよい。また微粒子を含有して光拡散性を示す粘着層などであってもよい。
- [0117] 偏光板、光学フィルム等の光学素子への粘着層の付設は、適宜な方式で行いうる

。その例としては、例えばトルエンや酢酸エチル等の適宜な溶剤の単独物または混合物からなる溶媒にベースポリマーまたはその組成物を溶解または分散させた10～40重量%程度の粘着剤溶液を調製し、それを流延方式や塗工方式等の適宜な展開方式で光学素子上に直接付設する方式、あるいは前記に準じセパレータ上に粘着層を形成してそれを光学素子上に移着する方式などがあげられる。粘着層は、各層で異なる組成または種類等のものの重畳層として設けることもできる。粘着層の厚さは、使用目的や接着力などに応じて適宜に決定でき、一般には1～500 μm であり、5～200 μm が好ましく、特に10～100 μm が好ましい。

[0118] 粘着層の露出面に対しては、実用に供するまでの間、その汚染防止等を目的にセパレータが仮着されてカバーされる。これにより、通例の取扱状態で粘着層に接触することを防止できる。セパレータとしては、上記厚さ条件を除き、例えばプラスチックフィルム、ゴムシート、紙、布、不織布、ネット、発泡シートや金属箔、それらのラミネート体等の適宜な薄葉体を、必要に応じシリコン系や長鎖アルキル系、フッ素系や硫化モリブデン等の適宜な剥離剤でコート処理したものなどの、従来に準じた適宜なものを用いる。

[0119] なお本発明において、上記した光学素子を形成する偏光子や透明保護フィルムや光学層等、また粘着層などの各層には、例えばサリチル酸エステル系化合物やベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物やシアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤で処理する方式などの方式により紫外線吸収能をもたせたものなどであってもよい。

[0120] 本発明のハードコートフィルムを設けた光学素子は液晶表示装置等の各種装置の形成などに好ましく用いることができる。液晶表示装置の形成は、従来に準じて行いうる。すなわち液晶表示装置は一般に、液晶セルと光学素子、および必要に応じての照明システム等の構成部品を適宜に組立てて駆動回路を組込むことなどにより形成されるが、本発明においては本発明による光学素子を用いる点を除いて特に限定はなく、従来に準じうる。液晶セルについても、例えばTN型やSTN型、 π 型などの任意なタイプのものを用いる。

[0121] 液晶セルの片側または両側に前記光学素子を配置した液晶表示装置や、照明シ

ステムにバックライトあるいは反射板を用いたものなどの適宜な液晶表示装置を形成することができる。その場合、本発明による光学素子は液晶セルの片側または両側に設置することができる。両側に光学素子を設ける場合、それらは同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。さらに、液晶表示装置の形成に際しては、例えば拡散板、アンチグレア層、反射防止膜、保護板、プリズムアレイ、レンズアレイシート、光拡散板、バックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に1層または2層以上配置することができる。

- [0122] 次いで有機エレクトロルミネセンス装置(有機EL表示装置)について説明する。一般に、有機EL表示装置は、透明基板上に透明電極と有機発光層と金属電極とを順に積層して発光体(有機エレクトロルミネセンス発光体)を形成している。ここで、有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えばトリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、および電子注入層の積層体等、種々の組み合わせをもった構成が知られている。
- [0123] 有機EL表示装置は、透明電極と金属電極とに電圧を印加することによって、有機発光層に正孔と電子とが注入され、これら正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーが蛍光物資を励起し、励起された蛍光物質が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。
- [0124] 有機EL表示装置においては、有機発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明でなくてはならず、通常酸化インジウムスズ(ITO)などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いている。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。
- [0125] このような構成の有機EL表示装置において、有機発光層は、厚さ10nm程度ときわめて薄い膜で形成されている。このため、有機発光層も透明電極と同様、光をほぼ

完全に透過する。その結果、非発光時に透明基板の表面から入射し、透明電極と有機発光層とを透過して金属電極で反射した光が、再び透明基板の表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見える。

[0126] 電圧の印加によって発光する有機発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、有機発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機エレクトロルミネセンス発光体を含む有機EL表示装置において、透明電極の表面側に偏光板を設けるとともに、これら透明電極と偏光板との間に位相差板を設けることができる。

[0127] 位相差板および偏光板は、外部から入射して金属電極で反射してきた光を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって金属電極の鏡面を外部から視認させないという効果がある。特に、位相差板を $1/4$ 波長板で構成し、かつ偏光板と位相差板との偏光方向のなす角を $\pi/4$ に調整すれば、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

[0128] すなわち、この有機EL表示装置に入射する外部光は、偏光板により直線偏光成分のみが透過する。この直線偏光は位相差板により一般に楕円偏光となるが、とくに位相差板が $1/4$ 波長板でしかも偏光板と位相差板との偏光方向のなす角が $\pi/4$ のときには円偏光となる。

[0129] この円偏光は、透明基板、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して、再び有機薄膜、透明電極、透明基板を透過して、位相差板に再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

実施例

[0130] 以下、本発明の実施例について説明する。なお、各例中、「部」、「%」は特記しない限り、重量基準である。

[0131] 実施例1

(透明プラスチックフィルム基材)

厚さ $80\mu\text{m}$ のトリアセチルセルローズフィルム(屈折率:1.48)を用いた。

[0132] (ハードコート層形成材料)

ウレタンアクリレート(A)としてペンタエリスリトール系アクリレートと水添キシレンジイ

ソシアネートから得られたウレタンアクリレート100部と、イソシアヌル酸アクリレート(B)としてイソシアヌル酸ートリス[2-(アクリロイルオキシ)エチル]20部と、無機の超微粒子(C)として平均粒径が10~20nmの超微粒子シリカを全固形分に対して40%と、重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製, イルガキュア184)を全固形分に対して3%を、酢酸ブチル/メチルエチルケトン(1/2:重量比)の混合溶媒により固形分濃度が45%となるように希釈してハードコート形成材料(溶液)を調製した。

[0133] (ハードコートフィルムの作製)

上記透明プラスチックフィルム基材表面に、上記ハードコート層形成材料をバーコーターにて塗工し、100℃で1分間加熱することにより塗膜を乾燥し、その後、メタルハライドランプにて積算光量300mJ/cm²の紫外線を照射し、硬化処理して厚み20 μmのハードコート層を形成したハードコートフィルムを得た。

[0134] 実施例2

(ハードコート層形成材料)

実施例1において、ハードコート層形成材料の調製にあたり、イソシアヌル酸アクリレート(B)の使用量を10重量部に変更し、さらにペンタエリスリトールテトラアクリレートを8重量部加えたこと以外は実施例1と同様な方法にてハードコート層形成材料を調製した。

[0135] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記ハードコート層形成材料を用い、ハードコート層の厚みを18 μmに変更したこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0136] 実施例3

(透明プラスチックフィルム基材)

厚さ75 μmのトリアセチルセルロースフィルム(屈折率:1.65)を用いた。

[0137] (ハードコート層形成材料)

実施例1において、ハードコート層形成材料の調製にあたり、無機の超微粒子(C)として平均粒径が10~20nmから成る超微粒子酸化チタンを全樹脂成分に対して36%を添加したこと以外は実施例1と同様な方法にてハードコート層形成材料を調製した。

[0138] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記透明プラスチックフィルム基材、ハードコート層形成材料を用い、ハードコート層の厚みを $21\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0139] 実施例4

(ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、ハードコート層の厚みを $42\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0140] 実施例5

(ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、ハードコート層の厚みを $31\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0141] 実施例6

(ハードコート層形成材料)

実施例1において、ハードコート層形成材料の調製にあたり、無機の超微粒子(C)の使用量を全樹脂成分に対して50%に変更したこと以外は実施例1と同様な方法にてハードコート層形成材料を調製した。

[0142] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記ハードコート層形成材料を用い、ハードコート層の厚みを $19\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0143] 実施例7

(ハードコート層形成材料)

実施例1において、ハードコート層形成材料の調製にあたり、無機の超微粒子(C)の使用量を全樹脂成分に対して20%に変更したこと以外は実施例1と同様な方法にてハードコート層形成材料を調製した。

[0144] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記ハードコート層形成材料を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0145] 実施例8

実施例1にて得られたハードコートフィルムのハードコート層上に、以下の反射防止層の形成材料をバーコーターにて塗工し、120℃で3分間加熱することにより、乾燥、硬化処理して、厚さ98nmの反射防止層を有する反射防止ハードコートフィルムを得た。

[0146] (反射防止層の形成材料)

テトラアルコキシシラン54部、フルオロアルキル構造およびポリシロキサン構造を有するシランカップリング剤23部、並びにアクリル基を有するシランカップリング剤で表面処理を行い疎水化した直径60nmの中空で球状の酸化ケイ素超微粒子23部を、イソプロピルアルコール／酢酸ブチル／メチルイソブチルケトン(54／14／32:重量比)の混合溶媒中に分散させ、固形分濃度を2.0%に調整した、反射防止層の形成材料を得た。

[0147] 実施例9

(ハードコート層形成材料)

実施例1において、ハードコート層形成材料の調製にあたり、無機の超微粒子(C)として平均粒径が10～20nmから成る超微粒子酸化チタンを全樹脂成分に対し36%を添加したこと以外は実施例1と同様な方法にてハードコート層形成材料を調製した。

[0148] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記透明プラスチックフィルム基材、ハードコート層形成材料を用い、ハードコート層の厚みを21 μ mに変更したこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0149] 実施例10

(ハードコート層形成材料)

実施例1において、ハードコート層形成材料の調製にあたり、無機の超微粒子(C)の代わりに、平均粒径が200～300nmの超微粒子シリカを全樹脂成分に対して40%配合したこと以外は実施例1と同様な方法にてハードコート層形成材料を調製した。

[0150] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記ハードコート層形成材料を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0151] 比較例1

(ハードコート層形成材料)

実施例1において、ハードコート層形成材料の調製にあたり、無機の超微粒子(C)を配合しなかったこと以外は実施例1と同様な方法にてハードコート層形成材料を調製した。

[0152] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記ハードコート層形成材料を用い、ハードコート層の厚みを21 μm に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0153] 比較例2

(ハードコート層形成材料)

実施例1において、ハードコート層形成材料の調製にあたり、イソシアヌル酸アクリレート(B)を配合しなかったこと、その代わりにペンタエリスリトールテトラアクリレートを20重量部配合したこと以外は実施例1と同様な方法にてハードコート層形成材料を調製した。

[0154] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記ハードコート層形成材料を用い、ハードコート層の厚みを19 μm に変更したこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0155] 比較例3

(ハードコート層形成材料)

実施例1において、ハードコート層形成材料の調製にあたり、イソシアヌル酸アクリレート(B)および無機の超微粒子(C)を配合しなかったこと、その代わりにペンタエリスリトールテトラアクリレートを20重量部配合したこと以外は実施例1と同様な方法にてハードコート層形成材料を調製した。

[0156] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記ハードコート層形成材料を用いたこと以外は、実施例1と同

様にしてハードコートフィルムを得た。

[0157] 比較例4

(ハードコート層形成材料)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート100重量部と重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製, イルガキュア184)4重量部を、酢酸ブチルの混合溶媒により固形分濃度が45%となるように希釈してハードコート形成材料(溶液)を調製した。

[0158] (ハードコートフィルムの作製)

実施例1において、上記ハードコート層形成材料を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてハードコートフィルムを得た。

[0159] 上記で作製したハードコートフィルムおよび反射防止ハードコートフィルムに係わる屈折率、厚みは下記方法により行ったものである。その値を表1に示す。また、ハードコート層形成材料の各構成成分を表2に示す。

[0160] (屈折率)

アタゴ社製のアッペ屈折率計を用い、透明プラスチックフィルム基材およびハードコート層の測定面に対して測定光を入射させるようにして、該装置に示される規定の測定方法により測定を行った。

[0161] (ハードコート層の厚み)

(株)ミツトヨ製のマイクロゲージ式厚み計にて測定を行った。透明プラスチックフィルム基材にハードコート層を設けたハードコートフィルムの厚みを測定し、基材の厚みを差し引くことでハードコート層の膜厚を算出した。

[0162] (反射防止層の厚み)

大塚電子(株)製の瞬間マルチ側光システムであるMCPD2000(商品名)を用い、干渉スペクトルの波形より算出した。

[0163] また得られたハードコートフィルム(反射防止ハードコートフィルムを含む)について下記評価を行った。結果を表1に示す。

[0164] (鉛筆硬度)

ハードコートフィルムのハードコート層が形成されていない面を、ガラス板に厚さ約20 μm の粘着剤にて貼り付けた後、ハードコート層(または反射防止層)表面につい

て、JIS K-5400記載の鉛筆硬度試験に従い試験を実施した。

[0165] (カール)

ハードコートフィルムを10cm角に切断し、ガラス板上にハードコート層(または反射防止層)が上になるように置き、4角におけるガラス板からの持ち上がり長さ(mm)を測定し、その平均値をカールの評価の指標とした。なお、丸くなったものは「測定不能」とした。

[0166] (屈曲性)

ハードコートフィルムを、透明プラスチックフィルム基材を内側にして直径の異なる金属ロールに直接接する様に巻付け、ハードコート層(または反射防止層)におけるクラックの発生の有無を目視により判定した。クラックの入らなかった直径を屈曲性の値として計測した。

[0167] (ヘイズ)

JIS-K7136のヘイズ(曇度)に準じ、ヘイズメーターHR300(村上色彩技術研究所社製)を用いて測定した。

[0168] (干渉縞)

ハードコートフィルムのハードコート層が形成されていない面に三菱レイヨン製黒色アクリル板(厚さ2.0mm)を厚さ約20 μ mの粘着剤にて貼り合わせ裏面の反射をなくしたもののについて、三波長の蛍光灯下におけるハードコート層(または反射防止層)表面の状態を、以下の基準にて目視にて評価を行なった。

○:ハードコート層表面に薄く干渉色の変化が確認できるまたは干渉縞はほとんど目立たない。

×:数mmの間隔で干渉縞が確認できるまたは数cmの間隔で干渉縞が確認できる。

[0169] (反射率)

ハードコートフィルムのハードコート層が形成されていない面に三菱レイヨン製黒色アクリル板(厚さ2.0mm)を厚さ約20 μ mの粘着剤にて貼り合わせ裏面の反射をなくしたもののについて、ハードコート層(または反射防止層)表面の反射率を測定した。反射率は、(株)島津製作所製のUV2400PC(8° 傾斜積分球付き)分光光度計を用いて、分光反射率(鏡面反射率+拡散反射率)を測定し、C光源/2° 視野の全

反射率(Y値)を計算により求めた。

[0170] [表1]

	フィルム基材		ハードコート層		反射防止層	評価					
	材質	屈折率	屈折率	厚み (μm)		鉛筆硬度	カール (mm)	屈曲性 (mmφ)	ヘイズ	反射率 (%)	干渉縞
実施例1	TAC	1.48	1.5	20	なし	3H	3.75	9.5	0.2	4	○
実施例2	TAC	1.48	1.5	18	なし	3H	12	9.5	0.1	4	○
実施例3	PET	1.64	1.62	21	なし	3H	4.2	9.5	0.2	9	○
実施例4	TAC	1.48	1.5	42	なし	4H	4.1	12	0.4	4	○
実施例5	TAC	1.48	1.5	31	なし	3H	3.9	12	0.4	4	○
実施例6	TAC	1.48	1.5	19	なし	3H	3.5	14	0.4	4	○
実施例7	TAC	1.48	1.5	20	なし	3H	8.6	6.5	0.2	4	○
実施例8	TAC	1.48	1.5	20	あり	4H	1.3	9.5	0.2	1.6	○
実施例9	TAC	1.48	1.62	21	なし	3H	5.1	9.1	0.2	9.3	×
実施例10	TAC	1.48	1.5	20	なし	3H	4.05	9.1	1.6	4	○
比較例1	TAC	1.48	1.51	21	なし	3H	17.8	12.5	0.2	4.1	○
比較例2	TAC	1.48	1.5	19	なし	3H	16.75	14	0.3	4	○
比較例3	TAC	1.48	1.51	20	なし	3H	20.5	9.5	0.3	4.1	○
比較例4	TAC	1.48	1.53	20	なし	4H	測定不能	21.5	0.1	4.3	○

表1中、TAC:トリアセチルセルロース、PET:ポリエチレンテレフタレート、である。

[0171] [表2]

	成分(A) 配合部数	成分(B) 配合部数	成分(C)			その他添加成分		開始剤 配合部数
			材質	粒径 (nm)	含有量 (重量%)	樹脂成分	配合部数	
実施例1	100	20	シリカ	10~20	40	—	—	3
実施例2	100	10	シリカ	10~20	40	PETA	8	3
実施例3	100	20	酸化チタン	10~20	36	—	—	3
実施例4	100	20	シリカ	10~20	40	—	—	3
実施例5	100	20	シリカ	10~20	40	—	—	3
実施例6	100	20	シリカ	10~20	50	—	—	3
実施例7	100	20	シリカ	10~20	20	—	—	3
実施例8	100	20	シリカ	10~20	40	—	—	3
実施例9	100	20	酸化チタン	10~20	36	—	—	3
実施例10	100	20	シリカ	200~300	40	—	—	3
比較例1	100	20	—	—	—	—	—	3
比較例2	100	—	シリカ	10~20	40	PETA	20	3
比較例3	100	—	—	—	—	PETA	20	3
比較例4	—	—	—	—	—	DPEA	100	4

表2中、PETA:ペンタエリスリールテトラアクリレート、DPEA:ジペンタエリスリールヘキサアクリレート、である。

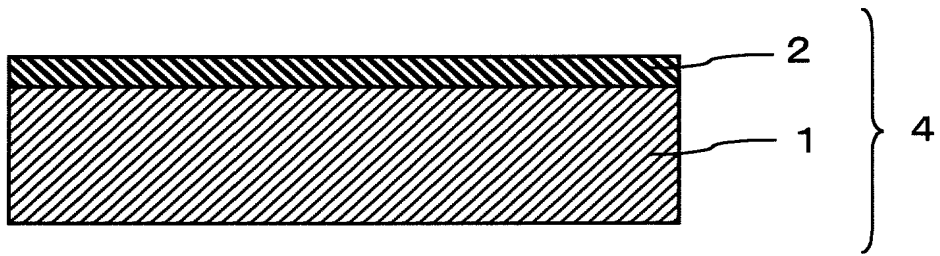
産業上の利用可能性

[0172] 本発明のハードコートフィルムおよび反射防止ハードコートフィルムは、偏光板等の光学素子に適用され、また、これらは画像表示装置、特にCRT、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)およびELディスプレイ(ELD)等に好適に用いられる。

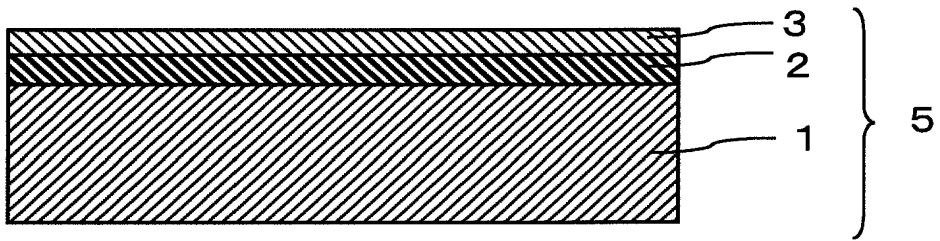
請求の範囲

- [1] 透明プラスチックフィルム基材の少なくとも片面に、硬化塗膜層であるハードコート層を有するハードコートフィルムであって、
ハードコート層形成材料が、ウレタンアクリレート(A)、イソシアヌル酸アクリレート(B)および無機の超微粒子(C)を含むことを特徴とするハードコートフィルム。
- [2] 超微粒子(C)が、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫および酸化ジルコニウムから選択される少なくとも1種の金属酸化物であることを特徴とする請求項1記載のハードコートフィルム。
- [3] 無機の超微粒子(C)の平均粒径が100nm以下であることを特徴とする請求項1記載のハードコートフィルム。
- [4] ハードコート層の厚みが15～50 μ mであることを特徴とする請求項1記載のハードコートフィルム。
- [5] ハードコートフィルムの鉛筆硬度が4H以上であることを特徴とする請求項1記載のハードコートフィルム。
- [6] 透明プラスチックフィルム基材の屈折率とハードコート層の屈折率の差が0.04以下であることを特徴とする請求項1記載のハードコートフィルム。
- [7] 請求項1記載のハードコートフィルムのハードコート層上に、反射防止層を有することを特徴とする反射防止ハードコートフィルム。
- [8] 反射防止層に、中空で球状の酸化ケイ素超微粒子が含有されていることを特徴とする請求項7に記載の反射防止ハードコートフィルム。
- [9] 光学素子の片面または両面に、請求項1記載のハードコートフィルムが積層されていることを特徴とする光学素子。
- [10] 光学素子の片面または両面に、請求項7記載の反射防止ハードコートフィルムが積層されていることを特徴とする光学素子。
- [11] 請求項1～6のいずれかに記載のハードコートフィルム、請求項7もしくは8記載の反射防止ハードコートフィルム、または請求項9もしくは10記載の光学素子を有する画像表示装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/04 (2006.01), **B32B27/00** (2006.01), **C09D4/00** (2006.01),
G02B1/10 (2006.01), **C08L101/00** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-35/00 (2006.01), **C08J7/04** (2006.01), **C09D1/00-201/10** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-9395 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0014], [0015] (Family: none)	1-11
A	JP 2003-213025 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0006] (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 October, 2005 (07.10.05)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2005 (25.10.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08J7/04 (2006.01), B32B27/00 (2006.01), C09D4/00 (2006.01), G02B1/10 (2006.01), C08L101/00 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B1/00-35/00 (2006.01), C08J7/04 (2006.01), C09D1/00-201/10 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-9395 A (住友ベークライト株式会社) 2004.01.15、【請求項1】、段落【0001】、【0014】、【0015】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-213025 A (住友ベークライト株式会社) 2003.07.30、【請求項1】、段落【0001】、【0006】 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.10.2005

国際調査報告の発送日

25.10.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268